Über
alkylierte Orthoameisensäureäther.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen

philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Fritz Heiber

aus Breslau.

BERLIN.

Druck von M. Driesner, Klosterstr. 50.

1891.

Referent: Prof. Dr. **Michaelis.**

Seinen teuren Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0062

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Reaktionsprodukten, welche durch Einwirkung von Methylchloroform (Trichloräthan) und von Phenylchloroform (Benzotrichlorid) auf Phenole in wässriger alkalischer Lösung gewonnen werden.

Der einfachste gesättigte Kohlenwasserstoff ist das Methan. —

Denkt man sich die vier Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt, so resultiert eine Verbindung, welche ein Molekül Wasser mehr besitzt, als das hypothetische Hydrat der Kohlensäure, daher zu derselben in gleichem Verhältnis steht, wie z. B. die Orthophosphorsäure zur Metaphosphorsäure.

Aus diesem Grunde wurde jene vierwertige Hydroxylverbindung Orthokohlensäure genannt. Sie ist in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber in ihren Derivaten.

Vertauscht man nur drei Wassertoffatome des Methans gegen primäre Wasserreste, so gelangt man zur Orthoameisensäure, die, wie die vorhergenannte O-säure, nur in ihren Aethern existenzfähig ist.

In gleicher Weise leiten sich der Theorie nach von den alkylierten Methanverbindungen durch Vertretung des Wasserstoffs der Methylgruppe durch Hydroxyle höhere Orthosäuren ab.

Das nächst höhere Homologe der Orthoameisensäure in der Fettreihe ist die gleichfalls nur in ihren Aethern beständige Orthoessigsäure, deren Derivate aus dem Methylchloroform gewonnen werden, entsprechend der Bildung von O-ameisensäureäthern aus dem Chloroform selbst.

Ehe ich zur Beschreibung der von mir gefundenen Resultate übergehe, werde ich vorerst eine Übersicht über die bisher bekannten Körper dieser Klasse geben.

Williamson und Kay[1]) stellten durch Einwirkung von Chloroform auf trockenes Natriumäthylat zuerst O-ameisensäureäthyläther dar. Einem Aequivalent Chloroform wurden allmählich drei Aequivalent des gepulverten trockenen Natriumäthylats zugesetzt, wobei heftige Einwirkung unter beträchtlicher Wärmeentwickelung eintrat; durch Abdestillieren der Flüssigkeit von im Rückstande befindlichem Chlornatrium, und wiederholte fraktionierte Destillation resultierte eine Flüssigkeit vom Siedepunkte 145 —145,3°, deren Zusammensetzung $CH(OC_2H_5)_3$ war.

In grösseren Mengen wurde der Aether erhalten durch Behandeln von 12 Unzen festen Kalihydrats und 20 Unzen Ätzkalks mit 3 Pinten wasserfreiem Weingeist, allmählichen Zusatz von 6 Unzen Chloroform und zweistündiges Erhitzen; Abdestillieren der Flüssigkeit, Rectificieren des Destillats und Abscheiden des bei 146° siedenden Anteils.

Der Körper ist eine farblose, in Wasser sehr wenig lösliche Flüssigkeit von stark aromatischem Geruch. Er ist leicht entzündlich und brennt ohne vielen Rauch. Bei längerem Kochen der Verbindung mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung bildet sich etwas Ameisensäure.

In entsprechender Weise lässt sich durch Einwirkung von einem Aequivalent Chloroform auf drei Aequivalent Natriumamylalkoholat eine bei 260—270° siedende, der Aethylverbindung entsprechende Flüssigkeit gewinnen, die sich aber selbst bei der Destillation in Wasserstoffgas teilweise zersetzt.

Sawitsch[2]) fand, dass der O-ameisensäureäthyläther sich leichter darstellen lässt durch Einwirkung von Natrium auf eine kalt gehaltene Mischung von Chloroform mit überschüssigem Alkohol und Reinigung durch fraktionierte Destillation.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. XCII. 346.
[2]) Jahresb. f. Chem. 1860. 391.

Eisessig mit dem Aether im Einschlussrohr zwölf Stunden auf der Temperatur von 100° erhalten, spaltet denselben in Essigester und Ameisensäureester.

Basset[1]) änderte den Versuch in der Weise ab, dass er Natrium in eine Mischung von Chloroform und wasserfreiem Alkohol eintrug, wodurch die Ausbeute verbessert wird, da nach der früheren Methode das Natriumäthylat teilweise zersetzend auf den sich bildenden Aether wirkt, während bei dem Zusatz des Natriums zu der Mischung von Alkohol und Chloroform immer ein Überschuss des letzteren vorhanden ist, wodurch die erwähnte Zersetzung und der darauf beruhende Verlust vermieden wird.

Die sekundäre Reaktion kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden: $CH(OC_2H_5)_3 + C_2H_5 . ONa = CO + CHNaO_2 + C_2H_5OH + 3(C_2H_5)_2O$.

Wichelhaus und Ladenburg[2]) liessen das Gemisch von Alkohol und Chloroform zu der berechneten Menge Natrium tropfen, die sich unter einer Aetherschicht befand. Die Ausführung der Reaktion erfordert einige Aufmerksamkeit, namentlich anfangs findet sehr lebhafte Einwirkung statt. Ist dieselbe beendet, so wird zunächst im Wasserbade und dann im Ölbade destilliert, das über 100° Übergehende gewaschen, getrocknet und rektificiert. Aus 170 g Natrium, 300 g Chloroform und 350 g absolutem Alkohol entstehen ungefähr 50 g O-ameisensäureäther, zwischen 146 bis 148° siedend. Einen wesentlichen Moment bei der Darstellung bildet der Ausschluss jeder Spur von Feuchtigkeit. Brom wirkt schon in der Kälte auf den Aether zerstörend ein.

$2\ CH(OC_2H_5)_3 + 2\ Br = 2\ C_2H_5Br + CHO_2C_2H_5 + CO_3(C_2H_5)_2 + C_2H_5OH$.

Stapf[3]) hat zur Darstellung dieses Aethers nicht alkoholhaltiges Natriumalkoholat (C_2H_5ONa, $2\ C_2H_6O$), wie es bei der Wechselwirkung von Natrium und Alkohol zunächst

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXXXII. 54.
[2]) Ann. Chem. Pharm. CLII. 164.
[3]) Zeitschr. Chem. 1871. 186.

entsteht, angewandt, sondern alkoholfreies, und so 43% Ausbeute eines Produkts erhalten vom Siedepunkt 146°—148°.

Das in einer Retorte erzeugte reine Natriumalkoholat wurde gleich darin mit wasserfreiem Aether übergossen, so dass die Masse davon überdeckt war, mit Kühler verbunden und das Chloroform langsam zufliessen gelassen. Nachdem dies geschehen, wurde im Wasserbade gelinde erwärmt und in kurzen Pausen geschüttelt, bis allmählich das feste Natriumalkoholat zerging, und an seiner Stelle nur fein verteiltes Kochsalz zu bemerken war. Schliesslich wurde die Masse nach dem Erkalten in kaltes Wasser eingetragen, die ätherische Schicht abgehoben, getrocknet und rektificiert. Der Grund, weshalb die Ausbeuten grösser waren als sonst, liegt in der Ausschliessung von Alkohol, der auf das Natriumalkoholat lösend wirkt, und eine solche Lösung nach Basset's Angaben den dreibasischen Ameisensäureäther zerstört.

Deutsch[1]) trug, um die Bildung eines bei der Methode von Wichelhaus und Ladenburg entstehenden harzigen Nebenprodukts zu vermeiden, das Natrium in kleinen Mengen in das mit Aether verdünnte Gemisch von Alkohol und Chloroform ein. Die benutzten Agentien waren sämtlich mit grösster Sorgfalt von jeder Spur Wasser befreit. Nach beendigter Einwirkung wurde das Produkt, wie üblich, gereinigt und schliesslich ein bei 145 – 147° siedendes Liquidum isoliert, welches dieselben Eigenschaften wie die von den früher genannten Forschern untersuchte Verbindung zeigte und durch Analysen identificiert wurde.

Deutsch bereitete auf diese Weise noch den Orthoameisensäuremethyläther, vom Siedepunkt 101—102°, den Orthoameisensäurepropyläther, vom Siedepunkt 196—198°, den Orthoameisensäurebutyläther, vom Siedepunkt 220—222° und den Orthoameisensäureïsoamyläther, vom Siedepunkt 265 – 267°, der schon teilweise bei der Destillation zersetzlich ist. Bis auf den Methyläther sind alle unlöslich in Wasser.

---

[1]) Ber. 12. 116.

Beilstein und Wiegland[1]) beschreiben den O-ameisensäuretriallyläther, welcher entsteht, wenn man Natrium zu einem Gemisch von 35 g Allylalkohol, 24 g Chloroform, verdünnt mit dem doppelten Volumen Ligroïn fügt. Siedepunkt 196—205°.

Lässt man Chloroform auf ein Gemisch von Allylalkohol mit concentrierter Kalilauge einwirken, so entsteht nur Chlorkalium, Kohlenoxyd und Ameisensäure.

Ein von den vorerwähnten Darstellungsweisen völlig verschiedenes Verfahren zur Gewinnung der besprochenen Klasse von Aethern entdeckte Pinner[2]). Es beruht diese auf der leichten und glatten Zersetzlichkeit der salzsauren Formimidoäther durch Alkohole nach der Gleichung:

$$CH\begin{cases} NH \\ OC_2H_5 . HCl \end{cases} + 2\,C_2H_5OH = NH_4Cl + CH\begin{cases} (OC_2H_5)_2 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

Wie ersichtlich, können verschiedene Alkoholradikale eingeführt werden und sind so erhalten worden:

der	O-ameisensäure	methyläther	Siedep.	102°
„	„	dimethyläthyläther	„	116—120°
„	„	triäthyläther	„	144°
„	„	dimethylpropyläther	„	150—153°
„	„	methyldipropyläther	„	180—182°
„	„	propyläther	„	196—198°
„	„	diäthylpropyläther	„	165—170°
„	„	äthyldipropyläther	„	185—187°
		e. t. c.		

Tiemann[3]) beobachtete, dass Aether einer mit Chloroform erhitzten alkalischen Phenollösung ein indifferentes, leicht veränderliches Öl entzieht, welches schwer analysenrein zu bekommen ist. Durch Versuche im Grossen stellte sich heraus, dass dieses Öl, nachdem es mit Alkalilauge von den letzten Resten darin vorhandenen Phenols befreit

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18. 481.
[2]) Ber. „ „ „ „ 16. 356.
[3]) Ber. „ „ „ „ 15. 2686.

war, beim Abdunsten des Chloroforms allmählich butterartig erstarrt. Der schmierige Rückstand giebt an siedendes Benzol eine Substanz ab, welche durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol in reinem Zustande gewonnen wird. Es ist der dreibasische O-ameisensäurephenyläther. Die reine Verbindung bildet weisse, lange Nadeln, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform, siedendem Alkohol und heissem Benzol, etwas schwieriger in Ligroïn. Sie schmilzt bei 71,5°, lässt sich bei vermindertem Luftdruck destillieren, bei gewöhnlichem zersetzt sie sich unter Verkohlung. Alkalilauge verseift den Aether nicht, von Säuren aber wird er mit grösster Leichtigkeit in Phenol und Ameisensäure zerlegt. In den O-äther werden zwanzig und mehr Prozent des zur Chloroformreaktion angewandten Phenols umgewandelt.

Von Orthothioameisensäureäthern sind bekannt und von Gabriel[1]) gefunden, der O-thioameisensäurephenyl- und der O-thioameisensäureäthyläther.

O-thioameisensäurephenyläther.

Wird eine wässrige Lösung von Natriumphenylmerkaptid mit der molekularen Menge Chloroform am Rückflusskühler erhitzt, so ist nach einigen Stunden der Geruch des Phenylmercaptans nicht mehr zu bemerken. Am Boden des Kolbens befindet sich ein braungelbes Öl, welches in Aether aufgenommen, sich beim Verdunsten desselben in eine krystallinisch erstarrende Masse verwandelt, die man durch wiederholtes Umkrystallisieren aus einem Gemisch von siedendem Alkohol und wenig Benzol und durch Kochen mit Tierkohle reinigt. Man erhält so in der Winterkälte wohl ausgebildete, weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 39,5°. Sie sind löslich in Aether, Benzol, Nitrobenzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. — Durch Digestion mit Natronlauge bei 120° werden diese nicht zerlegt, auch rauchende Salzsäure greift sie nicht an, jedoch im Einschlussrohr bei 100° tritt Spaltung des Aethers in Phenylmercaptan und Ameisensäure nach folgender Gleichung ein:

[1]) Ber. 10. 185.

$$CH(SC_6H_5)_3 + 2H_2O = CH_2O_2 + 3C_6H_5(SH).$$

Durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, ebenso durch Brom, erhält man Phenyldisulfid.

Der Orthothioameisensäureäthyläther entsteht auf ähnliche Weise und bildet ein durch Destillation zersetzliches hellgelbes Öl von Knoblauchsgeruch. Zur Reinigung wird es von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, auf 150° zur vollständigen Entfernung des Chloroforms erhitzt, mit Wasserdampf übergetrieben und über Chlorcalcium getrocknet. Rauchende Salzsäure setzt denselben in Aethylmercaptan und Ameisensäure um.

Der O-thioameisensäurebenzyläther ist von Dennstedt[1]) aufgefunden worden. Die Darstellung ist analog der vorigen. Der Körper bildet weisse Krystalle und hatte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol den Schmelzpunkt 98°. Derselbe ist leicht löslich in Aether, Chloroform, siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. Er wird durch rauchende Salzsäure erst beim Erhitzen auf 250° im geschlossenen Rohr in Benzylmercaptan und Ameisensäure zerlegt.

Zuletzt sei noch des Orthoessigsäureäthyläthers Erwähnung gethan, den Geuther[2]) jedoch nicht in reinem Zustande neben einem chlorhaltigen Produkte gewann.

Nach seinen Angaben wird alkoholfreies Natriumalkoholat in dem Rohre, in welchem es dargestellt worden ist, mit der berechneten Menge Trichloräthan und der dem Natriumalkoholat gleichen Volumenmenge wasserfreien Aethers eingeschlossen und etwa zwölf Stunden auf 100 — 120° erhitzt. Schliesslich wird die ätherische Flüssigkeit mehrfach mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und die leichtflüchtige Substanz im Wasserbade abdestilliert. — Der flüssige Rest besteht aus zwei Produkten, einem chlorhaltigen vom Siedepunkt 142° und einem chlorfreien bei 122° siedenden Teil, von denen der erste die Zusammen-

[1]) Ber. 11. 2265.
[2]) Z. pr. 14. 128.

setzung $C_2 H_2 ClOC_2 H_5$ besitzt, der andere aus Essigsäureäther $CH_3 C (OC_2 H_5)_3$ besteht.

Die analysierte, nicht rein erhaltene Verbindung ist eine farblose, brennbare, eigentümlich und angenehm ätherisch, aber nicht wie Essigäther riechende Flüssigkeit.

Im Einschlussrohr mit Wasser auf 120 — 130° einen Tag erwärmt, war sie in Alkohol und Essigsäure verwandelt.

Aus dem Vorstehenden erhellt, dass die O-säureäther der aliphatischen Alkohole nur entstehen können, wenn man jede Spur von Wasser auf das Sorgfältigste ausschliesst. Dagegen bildet Chloroform mit Phenol schon in wässriger alkalischer Lösung O-ameisensäurephenyläther.

Bei dieser Reaktion entstehen jedoch hauptsächlich in erster Linie Salicylaldehyd und Paroxybenzaldehyd, in zweiter greift der Chloroformrest in drei Phenolkerne ein unter Bildung von rosolsäureartigen Farbstoffen [1]).

Es war mithin nicht ausgeschlossen, dass unter gleichen Bedingungen die alkylierten Chloroforme sich den verschiedenen Phenolen gegenüber ähnlich verhalten würden. — Demnach konnten entstehen:

1. alkylierte Orthoameisensäureäther.
2. den Aldehyden entsprechend Ketone, und zwar teils Ortho-, teils Paraverbindungen.
3. Farbstoffe, zur Klasse der Rosolsäure gehörig.

Herr Professor Tiemann hat mich veranlasst, solche Reaktionsprodukte genauer zu studieren, besonders die des Methylchloroforms.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 9. 826.

Experimenteller Teil.

I.
Einwirkung von Methylchloroform auf verschiedene Phenole.

Unter den hierbei resultierenden Körpern habe ich niemals Ketone auffinden können, ebenso wenig Farbstoffe.

(Die bei den folgenden Versuchen beobachteten Färbungen sind wohl nur dem Einflusse des Lichtes zuzuschreiben, dieselben werden mit der Zeit nicht intensiver und verschwinden bei Zusatz von Säuren.)

Vielmehr habe ich nur immer die O-essigsäureäther erhalten, und zwar in bei weitem grösster Ausbeute, wenn ich die von der Bildungsgleichung verlangten Mengen anwandte.

$$CH_3\,CCl_3 + 3\,C_6\,H_5\,OH + 3\,NaOH = CH_3\,C(OC_6\,H_5)_3 + 3\,NaCl + 3\,H_2\,O.$$

O-essigsäurephenyläther
$CH_3\,C(C_6\,H_5\,O)_3$.

Man trägt in einen geräumigen Kolben, der mit grossem Rückflusskühler versehen ist, zu einer heissen Lösung von 38,4 Teilen Phenol, 15 Teilen Natriumhydrat in 22,6 Teilen Wasser in der Zeit von mehreren Tagen 16,8 Teile Methylchloroform ein und erhitzt die Masse auf dem Wasserbade unter häufigem Durchschütteln. Schon die ersten Tropfen bewirken eine kirschrote Färbung, und es scheidet sich nach und nach ein teilweise an der Oberfläche erstarrendes Öl ab. Man gebe, um Verluste durch Aufstossen beim Schütteln zu vermeiden, immer nur soviel Trichloräthan zu, dass es in Tropfen vom Kühler zurückfliesst, auch darf die Reaktionsflüssigkeit höchstens den dritten Teil des Kolbens füllen. Nachdem alles Chloroform zugegeben, wird die Masse

so lange in derselben Weise digeriert, bis keine weitere Aufnahme desselben wahrzunehmen ist. Nachher wird das Methylchloroform abdestilliert, die abgekühlte alkalische Flüssigkeit mit Wasser etwa auf das sechsfache Volumen verdünnt, und das erstarrte Öl abfiltriert. Dasselbe wird dann mehrmals sowohl in schwach alkalischem Wasser als auch in reinem Wasser geschmolzen und zuletzt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute des in sehr undeutlichen Formen krystallisierenden Aethers vom Schmelzpunkt 97—97,5° betrug ein Drittel des Gewichts vom angewandten Trichloräthan.

Die Substanz ist fast weiss, jedoch ergaben die Analysen nach häufigem Umkrystallisieren noch nicht das gewünschte Resultat, selbst nach der Behandlung mit Thierkohle, da geringe Verunreinigungen eines gelbroten Öls hartnäckig festgehalten werden, welches auch die Krystallisation zu beeinflussen scheint.

Zur weiteren Reinigung wurde ein Teil des reinsten Produktes mit Wasserdampf überdestilliert, und so schöne harte, durchsichtige Blättchen bei der Krystallisation aus heissem Alkohol erhalten vom Schmelzpunkt 98—98,5°.

Die Elementaranalyse, der im Vacuum getrockneten, fein zerriebenen Substanz lieferte nachfolgende Resultate:

I. 0,1878 g S. ergaben 0,5366 g CO_2 und 0,1158 g H_2O.
II. 0,1930 g S. ergaben 0,5521 g CO_2 und 0,1190 g H_2O.
III. 0,2010 g S. ergaben 0,5777 g CO_2 und 0,1138 g H_2O.
IV. 0,1967 g S. ergaben 0,5639 g CO_2 und 0,1138 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_3$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C = 240 =	78,43%	77,93	78,03	78,38	78,19
H = 18 =	5,88 „	6,80	6,84	6,29	6,41
O = 48 =	15,69 „				
306 =	100,00%.				

Der Körper ist ziemlich schwer von mechanisch gebundenem Wasser zu befreien und nimmt in Pulverform leicht kleine Mengen auf, was aus den vorhergehenden Analysen zu entnehmen ist. Derselbe ist mit Wasserdämpfen ziemlich

schwer flüchtig, in Wasser fast unlöslich, von Aether, Chloroform, Benzol, warmem Alkohol dagegen wird er leicht aufgenommen. Starke Salzsäure und Schwefelsäure, ebenso verdünnte Salpetersäure wirken selbst beim Kochen kaum darauf ein.

Von concentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wird er unter Rotfärbung zerstört. Wässrige Alkalilauge zersetzt die Verbindung nicht, alkoholische teilweise nach längerem Kochen.

Spaltung in Essigsäure und Phenol.

Der Aether wurde mehrere Stunden mit einem grossen Überschuss von starker, wässriger Kalihydratlösung versetzt und mit dem gleichen Volumen Alkohol am Rückflusskühler gekocht. Hierbei färbte sich die Flüssigkeit stark gelb. Alsdann wurde die Masse mit Wasser versetzt und in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Alkohol entwichen war, von dem noch unveränderten Rückstand abfiltriert, mit Schwefelsäure angesäuert und durch die saure Flüssigkeit Wasserdampf getrieben. Zu dem Destillat wurde Calciumcarbonat gegeben, und die Behandlung mit Wasserdampf wiederholt.

Im zweiten Destillat konnte dann leicht sowohl mit Bromwasser, als auch Eisenchlorid Phenol nachgewiesen werden. Das erste Destillat wurde teilweise eingeengt, filtriert und durch die Essigesterbildung die Essigsäure nachgewiesen.

O-essigsäuretribromphenyläther
$C_{20}H_{15}O_3Br_3$.

Versetzt man eine kalte, möglichst gesättigte Lösung von O-essigsäureäther in Eisessig mit einer Auflösung von Brom in Eisessig, so scheidet sich bald ein dicker krystallinischer Niederschlag aus. Die Reaktionsmasse wurde einen Tag stehen gelassen, dann abfiltriert, stark abgesaugt, mit wenig Eisessig, zuletzt mit Wasser auf dem Filter gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, nacher noch

einige Stunden auf 100° erwärmt, um auch die letzten Spuren freien Broms zu entfernen und darauf in kochendem verdünnten Alkohol gelöst. Aus diesem scheidet sich der bromhaltige Körper beim Erkalten in durchsichtigen, lichtbrechenden, analysenreinen Blättchen ab vom Schmelzpunkte 132—133°.

Die Analyse liess den Körper als $C_{20}H_{15}O_3Br_3$ erkennen.

I. 0,2231 g S. lieferte 0,3639 g CO_2 und 0,0638 g H_2O.

II. 0,2394 g S. lieferte 0,2468 g AgBr.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{20} = 240 =	44,20%		44,47	—
H_{15} = 15 =	2,76 „		3,18	—
O_3 = 48 =	8,84 „		—	—
Br_3 = 240 =	44,20 „		—	43,86
543 =	100,00%.			

Ich habe versucht, die Stellung des Broms nachzuweisen. Eine Spaltung, wenn sie analog der des Phenoläthers verlief, musste Bromphenol neben Essigsäure ergeben. Zu diesem Zweck wurde der Körper mit rauchender Salzsäure im Einschlussrohr auf 200° mehrere Tage erhitzt, dabei aber unter schwacher Bräunung kaum angegriffen. Auch mehrstündiges Kochen mit Kalilauge führte nicht zu dem erwünschten Ziele. Da die Bromierung in der Kälte stattfand, so ist anzunehmen, dass die Substitution ausschliesslich in den Phenolkernen erfolgt ist. Hierfür spricht auch die grosse Beständigkeit gegen Kalilauge.

Die gebromte Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Aether, Chloroform, Benzol, heissem Alkohol löslich, jedoch schwerer als der Phenyläther selbst.

Gegen Säuren und wässrige Alkalien ist sie sehr beständig.

O-essigsäure-o-nitrophenoläther

$CH_3C(C_6H_4(NO_2)O)_3$.

Ein Nitroprodukt, wenn auch nur in geringen Ausbeuten, ist durch direkte Einwirkung von O-nitrophenolnatrium auf Methylchloroform erhalten worden und zwar nach folgendem Verfahren:

Man löst in einem grösseren Kolben drei Molekül Natriumhydrat in der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser und der anderthalbfachen Menge absoluten Alkohols, giebt drei Molekül O-nitrophenol in geringem Überschuss hinzu und erhitzt das sich bildende rote Natriumsalz bis zur Lösung auf dem Wasserbade, setzt einen Rückflusskühler auf und tropft allmählich ein Molekül Methylchloroform hinzu. Es wird das Digerieren auf dem Wasserbade unter öfterem Schütteln sechs bis acht Tage fortgesetzt, und, sobald sich kein oder nur wenig Chloroform mehr zeigt, eine kleine Menge davon zugegeben. Dabei scheidet sich ein gelber Körper nach und nach ab. — Es wird darauf die Masse, aus welcher sich beim Erkalten das zum grössten Teil unveränderte O-phenolnatrium wieder ausscheidet, bis zur vollständigen Lösung desselben mit Wasser verdünnt und filtriert. Man trennt den im Filter zurückbleibenden Rückstand, der aus weissen, harten Krystallen besteht, oberflächlich von anhaftenden Schmieren durch mehrfaches Ausschütteln und Dekantieren im Becherglase mit heissem Wasser, kocht dann denselben mit wenig verdünntem Alkohol und filtriert. Die auf diese Weise gereinigten, durchsichtigen, harten Krystalle scheiden sich nach mehrfachem Umkrystallisieren aus siedendem Benzol in gelblichen, undeutlichen Formen ab. Schmelzpunkt 167—168°.

Die fein zerriebene, mit etwas Aether gewaschene Substanz wurde bei 100° getrocknet.

Die Verbrennungen gaben folgende Zahlen:

I. 0,1666 g S. lieferten 14,1 ccm Stickstoff bei 20,5° und 759,3 mm Bar.

II. 0,1817 g S. lieferten 0,3636 g CO_2 und 0,0605 g H_2O.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
$C_{20} = 240 =$	54,42 %	—	54,57
$H_{15} = 15 =$	3,40 „	—	3,7
$O_9 = 144 =$	32,65 „	—	—
$N_3 = 42 =$	9,52 „	9,69	—
$441 =$	99,99 %.		

Die besprochene Nitroverbindung ist in Wasser unlöslich, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether, Benzol, kochendem Alkohol und Chloroform. Am leichtesten wird sie von siedendem Benzol aufgenommen. Gegen verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure und gegen wässriges Natriumhydrat ist der Aether beim Kochen sehr beständig.

O-essigsäureparakresyläther

$CH_3C(O.C_6H_4.CH_3)_3$.

Drei Moleküle Ätznatron, gelöst in anderthalb Gewichtsteilen Wasser, werden mit der äquivalenten Menge Parakresol gemischt, in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, und in der Zeit von drei Tagen ein Molekül Methylchloroform in kleinen Portionen eingetragen. Die rötliche Flüssigkeit färbt sich bald braun und schäumt stark beim Schütteln.

Nach Beendigung der Operation hat sich ein fester Körper in Klumpen ausgeschieden, welche in einzelne Krystalle zerfallen.

Darüber bleibt, was anfangs nicht der Fall war, eine Flüssigkeit beim Erkalten stehen. Nachdem man dieselbe durch vorsichtiges Dekantieren entfernt hat, werden die festen Rückstände mit verdünntem Alkohol gewaschen und dadurch von einem in Natronlauge unlöslichen Öl oberflächlich gereinigt, dann mehrfach mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt die Hälfte vom Gewicht des angewandten Trichloräthans. Der Schmelzpunkt der durch mehrfaches Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei Zusatz von etwas Tierkohle gewonnenen Substanz liegt bei 134,5—135,5°. Der O-Aether wird aus einer nicht zu concentrierten alkoholischen Lösung, vermischt mit wenig Aether, in schönen, harten, lichtbrechenden, rhombischen Blättchen erhalten.

Elementaranalyse.

I. 0,1866 g S. lieferten 0,5402 g CO_2 und 0,1259 g H_2O.

II. 0,1826 g S. lieferten 0,5312 g CO_2 und 0,1195 g H_2O.

Berechnet			Gefunden I.	Gefunden II.
C_{23} = 276 =	79,31 %		78,94	79,33
H_{24} = 24 =	6,90 „		7,50	7,27
O_3 = 48 =	13,79 „		—	—
348 =	100,00 %.			

Der Körper ist in Wasser unlöslich, in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln aber löslich.

Gegen Säuren und Alkalilauge ist er selbst beim Kochen nicht empfindlich.

O-essigsäuretribromparakresyläther
$C_{23}\,H_{21}\,O_3\,Br_3$.

Nimmt man den Kresyläther in soviel Eisessig auf, dass bei 30° vollständige Lösung eintritt, und giebt Brom in Eisessig hinzu, so fällt das Bromsubstitutionsprodukt in weissen Nadeln aus. Nach mehreren Stunden filtriert man die Krystalle und saugt sie mit der Strahlpumpe stark ab, wäscht sie darauf mit etwas Eisessig und zuletzt mit Wasser aus, trocknet und krystallisiert sie aus kochendem Eisessig um.

Der Schmelzpunkt beträgt 160—161°.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Produktes hatte folgendes Ergebnis:

I. 0,1780 g S. lieferten 0,3110 g CO_2 und 0,0644 g H_2O.
II. 0,2941 g S. lieferten 0,281 g AgBr.

Berechnet			Gefunden I.	Gefunden II.
C_{23} = 276 =	47,18 %		47,64	—
H_{21} = 21 =	3,59 „		4,02	—
O_3 = 48 =	8,21 „		—	—
Br_3 = 240 =	41,02 „		—	40,66
585 =	100,00 %.			

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in allen übrigen Lösungsmitteln in der Kälte mehr oder weniger schwer löslich.

O-essigsäuremetakresyläther

$CH_3 C (O C_6 H_4 CH_3)_3$.

Der Versuch wurde in der beim Parakresyläther oben beschriebenen Weise ausgeführt, doch ging die Reaktion viel schwerer von statten, und zeigte sich erst eine Einwirkung nach längerer Zeit. Die fast farblose Reaktionsmasse schmilzt in der Wärme, färbt sich kirschrot und scheidet ein weisses Öl ab, das an der Oberfläche erstarrt. Nach fünf- bis sechstägigem Erwärmen filtriert man von der vorher verdünnten alkalischen Lösung ab, reinigt die Substanz durch Kochen mit Wasser und krystallisiert sie aus siedendem Alkohol, bei Zusatz von etwas Tierkohle, mehrfach um.

Ausbeute: ein Viertel vom Gewicht des angewandten Chloroforms.

Der Aether bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 99—100°.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

I. 0,2108 g S. ergaben 0,6145 g CO_2 und 0,1435 g H_2O.

II. 0,2102 g S. ergaben 0,6085 g CO_2 und 0,1392 g H_2O.

Berechnet			Gefunden	
			I.	II.
C_{23} = 276 =	79,31 %		79,56	78,97
H_{24} = 24 =	6,90 „		7,54	7,35
O_3 = 48 =	13,79 „		—	—
348 =	100,00 %.			

Der Körper löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Aether, Chloroform, siedendem Alkohol und ist ebenfalls wenig empfindlich gegen Säuren und Alkalien.

O-essigsäuretribrommetakresyläther.

$C_{23} H_{21} O_3 Br_3$.

Aus dem O-essigsäure-m-kresyläther wurde ein Bromderivat in derselben Weise, wie oben angegeben, erhalten vom Schmelzpunkte 151,5—153°.

Analyse: 0,135 g S. lieferten 0,1314 g AgBr.

Berechnet	Gefunden
Br = 41,02 %	41,41 %.

O-essigsäure-o-kresyläther

$CH_3\,C(O.C_6\,H_4\,CH_3)_3$.

Die Darstellungsweise dieses Aethers ist der Bildung der vorigen Phenoläther analog. Giebt man das Kresol zu der Natronlauge, so findet schon in der Kälte Lösung statt und zwar mit roter Farbe. Beim Eintropfen des Chloroforms geht die Färbung in blaurot über, und der Kolbeninhalt wird nach mehrtägigem Erhitzen allmählich dickflüssig. Der Aether ist durch die ganze Masse verteilt. Es wird nach Zusatz von Wasser das feste Produkt abfiltriert, dieses mehrfach mit Aetznatronhaltigem Wasser erhitzt, um ein darin lösliches Öl abzuscheiden, darauf öfters in heissem Wasser geschmolzen und zuletzt zur Entfernung eines braunen, in Alkali unlöslichen Öls wiederholt aus nur sehr wenig verdünntem, siedenden Alkohol umkrystallisiert.

Die Ausbeute ist sehr gering.

Zur vollständigen Reinigung wird der Aether mit Wasserdampf destilliert. Es geht ziemlich schwer eine weissgelbe Substanz über, welche sich in Berührung mit Wasser teilweise in ein Öl verwandelt. Schüttelt man das Condensationswasser mit dem darin suspendierten Körper mit Aether aus, so erhält man beim Verdunsten desselben schöne, wasserhelle, säulenartige Krystalle vom Schmelzpunkt 87,5 – 89 °. Die Elementaranalyse ergab der Formel $C_{23}\,H_{24}\,O_3$ entsprechende Werte.

I. 0,1999 g S. lieferten 0,5812 g CO_2 und 0,1333 g H_2O.

II. 0,1713 g S. lieferten 0,4998 g CO_2 und 0,1125 g H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C = 276 =	79,31 %		79,29	79,57
H = 24 =	6,9 „		7,4	7,29
O = 48 =	13,79 „		—	—
348 =	100,00 %.			

Der O-äther ist in Wasser etwas löslich, wird von allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, noch am wenigsten leicht von kaltem verdünnten Alkohol aufgenommen und ist auch gegen Säuren und Alkalien beständig.

Auch von diesem Aether ist ein Bromsubstitutionsprodukt zu erhalten.

Die Einwirkung von Methylchloroform auf α Naphtol wurde auch vorgenommen, jedoch habe ich ein wohlcharakterisiertes Produkt nicht isolieren können.

O-essigsäure-o-resorcinäther
$CH_3\,C\,(O\,C_6\,H_4\,OH)_3$.

Von vorn herein war bei der Einwirkung von Trichloräthan auf Resorcin die Bildung saurer Aether nach dem allgemeinen Verhalten desselben bei derartigen Umsetzungen vorauszusehen, nach der Gleichung:

$$CH_3\,CCl_3 + 3\,Na\,OH + 3\,C_6\,H_4\,(OH)_2 =$$
$$CH_3\,C\,(C_6\,H_4\,OH)_3 + 3\,NaCl + 3\,H_2\,O.$$

Drei Moleküle Resorcin, drei Moleküle Natriumhydrat in wässriger Lösung werden in der angegebenen Weise auf dem Wasserbade eine Woche mit Methylchloroform digeriert. Die Mischung färbt sich rotbraun. An den Wänden des Kolbens scheidet sich ein harziges Öl ab, dass sich bei längerem Stehen in der Reaktionsmasse teilweise in harte Krusten verwandelt. Die Flüssigkeit wird dekantiert, die äusserst geringen festen Massen in wenig heissem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Man gewinnt so ein gelbes Produkt, das nach wiederholter Behandlung mit Alkohol und Wasser analysenrein ist. Nimmt man den Aether in Natronlauge auf und fällt ihn mit verdünnter Salzsäure aus, so entsteht ein anfangs weisser, amorpher Niederschlag, der sich jedoch bald wieder gelb färbt. Beide Verbindungen, die gelbe, wie die weisse, schmelzen unter Zersetzung gegen 155 bis 159°.

Die Elementaranalyse bestätigte die Zusammensetzung $CH_3\,C\,(OC_6\,H_4\,OH)_3$.

Anal. I. 0,1737 g S. lieferten 0,4313 g CO_2 und 0,0862 g $H_2\,O$.

Anal. II. 0,1468 g S. lieferten 0,3674 g CO_2 und 0,0724 g $H_2\,O$.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{20} = 240 =	67,8 %		67,7	68,24
H_{18} = 18 =	5,09 „		5,51	5,48
O_6 = 96 =	27,11 „		—	—
354 =	100,00 %.			

Die Verbindung wird von kaltem Alkohol, Aether und Eisessig leicht aufgenommen, ebenso von Natronlauge, ist wenig löslich in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Benzol. Gegen Säuren und Alkalien ist sie auch beim Kochen sehr beständig. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung.

Es sei auch noch eines zweiten Versuches, bei welchem die der Sättigung beider Hydroxylgruppen durch Natrium entsprechende Menge Natronlauge angewandt, im übrigen auf gleiche Weise verfahren wurde, Erwähnung gethan. Derselbe ergab nur Schmieren, aus denen sich auch bei Zusatz von Säuren kein fester Körper isolieren liess.

Verhalten des Phenylchloroforms.

Litteratur.

Döbner und Stackmann[1]) stellten fest, dass bei der Einwirkung von einem Molekül Benzotrichlorid auf drei Moleküle Phenol bei Gegenwart von Zinkoxyd Oxybenzophenon (Benzoylphenol) gebildet wird neben etwas Benzoësäurephenyläther. — Der Prozess verläuft demnach vollständig analog der Bildung des Salicyl- und Paroxybenzaldehyds:

$$2\,C_7H_5Cl_3 + 2\,C_6H_6O + 3\,ZnO = 2\,C_{13}H_{10}O_2 + 3\,ZnCl_2 + H_2O.$$

Hierbei entstand jedoch nur die Paraverbindung, die durch Reduktion zu dem sekundären Alkohol $C_6H_5C\begin{matrix}H\\OH\\C_6H_4OH\end{matrix}$ und durch Spaltung zu $C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOH,\end{matrix}$ Paroxybenzoësäure, als Paroxybenzophenon identificiert wurde.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 9. 1918.

Die Verbindung schmilzt bei 134°, ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, wird von Natronlauge aufgenommen und durch Säuren gefällt.

Dieselben Forscher fanden[1]), dass Benzotrichlorid auf eine alkalische Phenollösung nicht in der Weise einwirkt, sondern dass durch tiefere Spaltung des Moleküls nur ein rotes Harz gebildet wird, aus dem sich keine krystallisierenden Körper isolieren lassen.

Döbner[2]) gewann durch Wechselwirkung eines Teils Benzotrichlorid mit zwei Teilen wasserfreien Phenols und Behandlung des gewonnenen Produkts mit Wasserdampf einen Körper, welcher nach der Reinigung die Zusammensetzung $C_6H_5C\begin{matrix}OH\\C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}$ hatte, und den er Benzaurin nannte. —

Die Reaktion vollzieht sich in zwei Stadien, deren erstes durch die folgende Gleichung wiedergegeben wird:

$$C_6H_5CCl_3 + 2\,C_6H_5OH = C_6H_5C\begin{matrix}Cl\\C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix} + 2\,HCl$$

Das Chloratom dieses in erster Phase gebildeten Chlorid's wird in zweiter Phase unter der Einwirkung des Wassers gegen die Hydroxylgruppe vertauscht:

$$C_6H_5C\begin{matrix}(C_6H_4OH)_2\\Cl\end{matrix} + H_2O = C_6H_5C\begin{matrix}(C_6H_4OH)_2\\OH\end{matrix} + HCl.$$

Die Substanz bildet ein ziegelrotes Pulver, sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, sowie in Eisessig mit gelber Farbe, schwieriger in heissem Benzol. In Alkalien löst sich Dioxytriphenylcarbinol mit intensiv violetter Farbe, die an der Luft verschwindet. Säuren fällen die Verbindung aus alkalischer Lösung in ziegelroten Flocken.

Die alkoholische, goldgelbe Lösung wird durch Zink und Salzsäure entfärbt und in Dioxytriphenylmethan $C_6H_5CH\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}$ übergeführt.

[1]) Ber. 9. 1918.
[2]) Ann. 217. 226.

II.

Einwirkung des Phenylchloroforms auf Phenol in alkalischer, wässriger Lösung.

Während bei den beschriebenen Reaktionen des Methylchloroforms nur O-essigsäurephenoläther entstehen, so zeigt in seinem Verhalten Phenylchloroform mit Chloroform eine bei weitem grössere Ähnlichkeit. Hauptsächlich erzeugt Benzotrichlorid ein rotes Produkt, das zwar mit harzigen Bestandteilen untermischt ist, jedoch vollständig die Eigenschaften des von Döbner dargestellten Benzaurins hat, in Bezug auf Farbe, Löslichkeitsverhältnisse und Reduktionsfähigkeit. — Es greift demnach der Rest des Benzotrichlorids in zwei Phenylgruppen ein unter Bildung eines Farbstoffes, welcher sich, wie der mit Chloroform erzeugte, von demselben Stammkohlenwasserstoff, dem Triphenylmethan ableitet.

Nebenbei gelang es, ein Oxyketon und den Benzoësäurephenyläther zu isolieren.

Der O-benzoësäurephenyläther scheint nicht existenzfähig zu sein oder sich sehr leicht unter der Einwirkung von Natronlauge zu zersetzen, wenigstens erhält man auch bei Anwendung des von Deutsch[1]) beschriebenen Verfahrens [zur Synthese der O-ameisensäurealkoholäther] auf Benzotrichlorid und Phenol, ebenfalls nur den gewöhnlichen Benzoësäurephenyläther.

Benzoësäurephenyläther.

$C_6 H_5 COOC_6 H_5$.

In einem Kolben werden 61,4 g Aetznatron und 144,2 g Phenol in 84,4 Gewichtsteilen Wasser gelöst, und in das auf dem Wasserbade erhitzte Gemisch im Verlaufe zweier Tage 100 g Benzotrichlorid eingetragen. Die Masse färbt sich gleich anfangs violett, wird allmählich zähflüssiger und scheidet Kochsalz am Boden des Gefässes ab. Man setzt das Digerieren noch einige Tage fort, bis der Geruch des Benzotrichlorids fast verschwunden ist, lässt dann erkalten

[1]) Ber. 12. 116.

und stumpft die alkalische Lösung vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure ab, bis gerade die violette Farbe in gelb umgeschlagen ist. Nachher wäscht man die Reaktionsflüssigkeit zur Entfernung des unveränderten Phenols mit Wasser, dekantiert und treibt durch die zähe Masse Wasserdampf. — Es geht im Verlauf mehrerer Tage ein hellgelbes Liquidum über. Dasselbe wird durch ein genässtes Filter vom Wasser getrennt, in Aether aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge häufig ausgeschüttelt, zuletzt mit Wasser gewaschen. Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich in Büscheln ein Körper aus, der durch Abpressen von einem aromatisch riechenden Öl und Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol in schönen wasserklaren Würfeln erhalten wird, welche bei 70,5—71,5° schmelzen. Ausbeute 5 g.

Die Analyse ergab der Formel entsprechende Werte.

I. 0,1684 g S. lieferten 0,4837 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.

II. 0,1712 g S lieferten 0,4937 g CO_2 und 0,0804 g H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{13} =	156 =	78,79 %	78,33	78,64
H_{10} =	10 =	5,05 „	5,23	5,22
O_2 =	32 =	16,16 „	—	—
	198 =	100,00 %.		

Oxybenzophenon.

$C_6H_5COC_6H_4OH$.

Die Natronlauge, mit welcher man die ätherische Lösung des Destillats behandelte, wird mit wenig Aether ausgeschüttelt und dann vorsichtig davon im Scheidetrichter getrennt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei fällt ein gelbes, teilweise erstarrendes Öl aus. Dasselbe wird in Aether aufgenommen und beim Abdunsten des Aethers als eine feste gelbe Masse erhalten.

Da jede Spur von beigemischtem Harz die Krystallisation verhindert, ist es angebracht, beim Übertreiben mit Wasserdampf einen Kolben mit möglichst langem Halse anzuwenden. — Löst man die krystallinische Substanz in

kaltem Alkohol und setzt bis zur Trübung Wasser zu, so scheiden sich nach einiger Zeit hellgelbe Blättchen aus; fährt man langsam in derselben Weise fort, so gewinnt man ein ziemlich reines, durch wiederholtes Lösen und Fällen, ein völlig reines Produkt vom Schmelzpunkt 40,5—41,5°. Beim Erwärmen oder grösseren Zusatz von Wasser dagegen fällt der Körper als Öl aus. Die Ausbeuten betrugen 3,5 g.

Die Substanz ist in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich, unlöslich in Wasser. Sie besteht aus hellgelben Blättchen, die von Natronlauge mit dunklerer Farbe aufgenommen werden. Die Elementaranalyse stimmt auf das Oxybenzophenon, hiermit steht auch die Löslichkeit in Alkalilauge im Einklange.

Analyse:

I. 0,1726 g S. ergaben 0,4949 g CO_2 und 0,0819 g H_2O.
II. 0,173 g S. ergaben 0,4976 g CO_2 und 0,0817 g H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{13} =	156 =	78,79%	78,22	78,44
H_{10} =	10 =	5,05 „	5,27	5,25
O_2 =	32 =	16,16 „	—	—
	198 =	100,00%.		

Da das Paroxybenzophenon bereits bekannt, so glaube ich den Körper als die Orthoverbindung ansprechen zu müssen. Allerdings ist es mir nicht gelungen, Derivate mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin zu erhalten, was übrigens im hiesigen Laboratorium bei phenolartigen Ketonen des Öfteren beobachtet wurde.

Weitere Untersuchungen nach dieser Richtung konnten wegen der äusserst geringen Ausbeuten nicht angestellt werden.

Ein Methyläther

des Ketons, welcher mit Natriummethylat und Jodmethyl dargestellt wurde und vollständig indifferente Eigenschaften zeigte, war wegen der geringen Krystallisationsfähigkeit nicht zu reinigen. Sein Schmelzpunkt scheint um einige Grad niedriger als der des Ausgangskörpers zu liegen.

Das Hauptreaktionsprodukt der Wechselwirkung zwischen Benzotrichlorid und Phenolnatrium bildet ein rotgelber Harzkuchen, der sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig mit gelber Farbe, bedeutend schwerer in heissem Benzol löst. Natronlauge nimmt den Körper leicht und fast vollständig, unter Zurücklassung eines schwarzbraunen, in Aether löslichen Harzes, mit dunkel violetter Farbe auf, die an der Luft verschwindet; Säuren fällen ihn in rotgelben Flocken wieder aus. — Die gelbe alkoholische Lösung desselben wird beim längeren Kochen mit Zink und Salzsäure entfärbt.

Aus diesen Eigenschaften geht hervor, dass der Farbstoff für Benzaurin anzusehen ist. Eine Analyse ergab zwar nur annähernde Werte.

Im Anschluss an die vorliegende Abhandlung habe ich die Darstellung des O-Benzoësäurephenoläthers nach der Methode von Deutsch versucht:

In ein absolut trockenes Gemisch von einem Molekül Benzotrichlorid, drei Molekülen Phenol und dem zweifachen Volumen Aether wurden nach und nach drei Moleküle Natrium eingetragen. Die Reaktion verläuft ziemlich träge, man beschleunigt daher den Prozess durch Erwärmen. Nach mehreren Tagen ist das Natrium verschwunden. Die Masse wird mehrfach mit verdünnter Natronlauge, zuletzt mit Wasser gewaschen, darauf der Aether abdestilliert und durch das harzige dunkelbraune Produkt Wasserdampf getrieben. Hierbei geht ein hellgelbes, bald erstarrendes Öl über. Man filtriert und presst dasselbe ab und krystallisiert es in verdünntem Alkohol um.

Durch den Schmelzpunkt 70,5 — 71,5° wurde der Körper als gewöhnlicher Benzoësäurephenylester identificiert.

Zusammenfassung.

Das Chloroform wirkt auf alkalische Lösungen der Phenole nach drei Richtungen ein:

indem erstens durch Eingriff von einem Molekül Chloroform in drei Moleküle Phenol Farbstoffe sich bilden, welche

Derivate des Triphenylmethans sind und zur Klasse der Aurine oder Rosolsäuren gehören;

indem zweitens der Methinrest des Chloroforms durch Sauerstoffatome mit drei Phenolresten verkuppelt wird und O-ameisensäureäther entstehen;

indem drittens ein Molekül Chloroform sich nur mit einem Molekül Phenol bindet unter Erzeugung von Ortho- und Paraldehyden.

Aus den von mir beschriebenen Versuchen geht hervor, dass bei der Wechselwirkung von Methylchloroform und Phenol in alkalischer Lösung nur Phenyläther der O-essigsäure resultieren, dass aber die Wirkung des Phenylchloroforms etwas mehr dem Verhalten des Chloroforms selbst entspricht, da unter den Reaktionsprodukten desselben sowohl ein farbstoffartiger Körper, Benzaurin, als auch ein Oxyketon hat nachgewiesen werden können.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Tiemann, auch an dieser Stelle für das mir jederzeit erwiesene Wohlwollen und die vielfache Anregung und Unterstützung meinen tiefsten Dank auszusprechen.